

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007957887

WPI Acc No: 1989-222999/ 198931

XRAM Acc No: C89-098909

XRPX Acc No: N89-170053

**Positively charged toner mfr. - by suspension polymerising liq. phase
contg. vinyl monomer, nigrosine dye and carbon black, in dispersion, to
form toner particle**

Patent Assignee: MITSUBISHI KASEI CORP (MITU)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1145664	A	19890607	JP 87304980	A	19871202	198931 B
JP 2666307	B2	19971022	JP 87304980	A	19871202	199747

Priority Applications (No Type Date): JP 87304980 A 19871202

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1145664	A		5		
JP 2666307	B2		4	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 1145664

Abstract (Basic): JP 1145664 A

Method comprises a liq. phase (contg. A, B, C) is suspension polymerised, in a dispersion using a suspension stabiliser, to form a toner particle. (A) is vinyl monomer; (B) is nigrosin dye modified with fatty acid of 10-20C; and (C) is carbon black with specific surface area 100-200 sq.m per g, oil absorption 90-150 ml/100 g.

Vinyl monomer is styrene, vinyl toluene, etc. (B) Deg. of polymerisation is 10-50 wt. fatty acid in total wt. Example is 39 wt.% by stearic acid, 30 wt.% by oleic acid. Amt. is 1-5 wt.% per vinyl monomer. (C) Example is 'MA 600, Mitsubishi Carbon Black' by Mitsubishi Chem. Amt. is 3-10 wt.% per vinyl monomer. Polymerisation initiator is benzoyl peroxide, 2,2'-AIBN, etc.

ADVANTAGE - Method is simple and gives a fine-particle polymer with good toner properties and geometry of the prod.

This Page Blank (uspto)

⑪ 公開特許公報 (A) 平1-145664

⑫ Int. Cl.

G 03 G 9/08

識別記号

3 8 4

庁内整理番号

7265-2H

⑬ 公開 平成1年(1989)6月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 正帯電性トナーの製造方法

⑮ 特 願 昭62-304980

⑯ 出 願 昭62(1987)12月2日

⑰ 発 明 者 油 科 平 八 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 佐 藤 幸 弘 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 柳 堀 昭 彦 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

正帯電性トナーの製造方法

2 特許請求の範囲

(1) A) ビニル系単量体、

B) 炭素数10~20の脂肪酸で変性されたニグロシン染料

および

C) 比表面積が100~200m²/gであり、かつ吸油量が90~150ml/100gであるカーボンブラック

を含有する油相を、懸濁安定剤により水相中に分散せしめた状態で、懸濁重合してトナー粒子を形成させることを特徴とする正帯電性トナーの製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、懸濁重合法による正帯電性トナーの製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来より電子写真感光体などの潜像保持面上に形成される静電潜像を可視化するために、乾式の着色微粒子、いわゆるトナーが用いられてきている。

トナー粒子の製造方法としては、熱可塑性樹脂に帯電制御剤やカーボンブラックなどの着色剤を加えて混練・分散し、冷却固化の後、微粉砕し、所定の粒径のものを得るために分級する方法が一般的である。

この製造方法は、かなり優れたトナーを製造し得るが、以下のような問題点も有している。

(1) 主成分である樹脂の特性によっては、混練や微粉砕工程でのエネルギー消費が増大したり、過粉砕に起因する分級工程での歩留りの悪化が生ずるため製造コストが高くなる。

(2) 得られる粒子の形状が不定形であり、各粒子が異なる形状を持つため、流動性が悪く、また個々の粒子帯電特性にバラツキを

生じ易い。

このような従来法による問題を回避するため、懸濁重合法によって最初からトナー粒子を製造する方法が提案されている(たとえば特公昭36-10231号公報参照)。この方法は着色剤などの添加剤と重合開始剤とを重合性単量体中に分散して油相とした後、懸濁安定剤を含有する水相中で懸濁重合させることによってトナー粒子を得るものである。懸濁時に適当なせん断力を加えるだけで、トナーとして好ましい大きさの微粒子が容易に得られるので製造工程が簡素化できる上、エネルギーの消費も少なく、コスト面で有利となる。また、粒子の形状が球状で一定となるため、流動性や個々の摩擦帯電性などのトナー性能も改善されるという利点も有する。

(発明が解決しようとする問題点)

懸濁重合法においては、単量体中へ着色剤などの添加剤を均一に分散させることが最も重要な点である。この分散が不十分のまま重合する

と、得られるトナーは個々の粒子の表面や内部にこれらの添加剤が偏在したものとなるため、摩擦帯電性や転写性などのトナーとして必要な性能を損なう場合がある。

しかし、通常トナー用の着色剤として多用されるカーボンブラックは、炭素性の強い微粉体であるため、単量体中へ均一分散すること自体が困難であるばかりでなく、分散後の経時的な安定性も悪い。従って、重合によって得られる粒子もカーボンブラックが偏在しやすく、はなはだしい場合は、着色剤を含まない透明粒子が偏在するなどの重大な欠陥が生じることもある。

このため、これらの問題点を改良するべく種々の分散手段あるいは分散方法について検討がなされているが、今のところ必ずしも満足すべき結果は得られていない。

(問題点を解決するための手段)

本発明の目的は、特定のニグロシン染料およびカーボンブラックを単量体中に分散させることによって、懸濁重合法の上記問題点を改善し、

添加剤、特にカーボンブラックの偏りのない微粒状重合体、詳しくは正帯電性の乾式トナーを簡単に製造する方法を提供することである。

すなわち、本発明の要旨は、

A) ビニル系単量体

B) 炭素数10〜20の脂肪酸で変性されたニグロシン染料

および

C) 比表面積が100〜200 m^2/g であり、かつ吸油量が90〜150 $\text{ml}/100\text{g}$ であるカーボンブラック

を含有する油相を懸濁安定剤により水相中に分散せしめた状態で、懸濁重合してトナー粒子を形成させることを特徴とする正帯電性トナーの製造方法に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

ビニル系単量体は、通常のトナーの製造に用いられる、付加重合により重合体を与える公知のビニル化合物は全て含まれるが、例えばスチレン、ローメチルスチレン、ビニルトルエン等

の芳香族ビニル化合物；メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート等の α -不飽和カルボン酸エステル；メタクリロニトリル、アクリロニトリル等の α,β -不飽和ニトリル化合物；塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニルなどが挙げられる。これらのビニル系単量体は単独もしくは2種以上混合して用いられる。また、ジビニルベンゼン等の架橋性ビニル化合物も前記ビニル系単量体に対して0.01〜10wt%の範囲で用いることができる。

本発明で使用する変性ニグロシン染料は、炭素数10〜20の脂肪酸で遊塩処理されたものである。脂肪酸としては、例えばステアリン酸($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$)やオレイン酸($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$)などが挙げられ、炭素数が10〜20の範囲内であれば飽和又は不飽和脂肪酸のいずれであってもよく、2種以上の脂肪酸の混合物を用いてもよい。ニグロシン染料はこれらの脂肪酸には容易に溶けるが、その変性量としては、全量

中に占める脂肪族の割合を10〜50wt%とするのが好ましい。これらの変性ニグロシン染料は、市販されているものを使用することができ、具体例は、例えばステアリン酸変性のものとしては、ポイントロンNO2（ステアリン酸変性量約35wt%）、BS45（約31wt%）、ポイントロンN11（約23wt%）、BS10（約7wt%）などが挙げられ、オレイン酸変性としては、ポイントロンNO1（オレイン酸変性量約30wt%）（以上、いずれもオリエント化学工業（株）、商品名）などが挙げられる。なお、これらの変性ニグロシン染料はビニル系単量体に対して1〜5wt%の範囲で添加して使用することが好ましい。

本発明で使用するカーボンブラックは前記したように比表面積が100〜200 m^2/g でかつ吸油量が90〜150 $\text{ml}/100\text{g}$ であることを必要とする。本発明において比表面積は窒素吸着法（BET法）により測定したものであり、吸油量はJIS K 6221-1982に示される方

法によりカーボンブラックに対するDBPの吸収量を求めた。これらの条件を満たすカーボンブラックの具体例としては、三菱カーボンブラック（登録商標）MA600、MA100、#40（以上、いずれも三菱化成工業（株））などが挙げられる。カーボンブラックの使用量はビニル系単量体に対して3〜10wt%の範囲が好ましい。

本発明の特徴は、以上のように特定の変性処理を施されたニグロシン染料と特定の物性値を有するカーボンブラックを併用することにある。単量体中へのこれらの分散が極めて容易かつ均一になるばかりでなく、分散後の経時安定性も良好となる。従って、それらを含む油相を、懸濁安定剤により水相中に分散させ、懸濁重合すれば容易に本発明の正帯電性トナーを得ることができる。

用いる懸濁安定剤はビニル系単量体、ニグロシン染料及びカーボンブラックを含む油相が水相中の懸濁状態を保持し得るものが使用される。

例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピリドン等の水溶性高分子物質；無機カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ等の水に難溶性の無機質粉体等が挙げられる。これらは、水相に対して10wt%以下で用いることが好ましい。

本発明のトナーを製造するための懸濁重合方法は特に限定されるものではないが、その一例を挙げると以下の通りである。

まず、ビニル系単量体と、前記したニグロシン染料及びカーボンブラックをホモミキサー、ホモジナイザーあるいはサンドミル等により適宜分散させた後、通常重合開始剤を加えて重合性組成物（油相）の分散液を調製する。

次いで水および懸濁安定剤から成る水相に、上記の油相の分散液を加え前述のホモミキサー、ホモジナイザーなどを用いる分散手段により、5〜30 μm の油滴に分散する。

油相と水相の好ましい比は1：1〜1：10の範囲であり、重合中に粒子の凝集が起らないよう設定される。油相を水相中に均一に分散し

た分散液を攪拌装置、コンデンサー、温度計及び窒素導入管を付した重合缶に移し、重合開始剤の分解する温度（40〜100℃）に昇温し、窒素気流下で重合を行なわせる。重合完了後、遠心分離は遠心により水相を除き、水・アルコールなどを用いた洗浄の後、噴霧乾燥、真空乾燥などの手段で水分を除き目的とするトナーが得られる。

なお、上記油相を形成する重合性組成物中には重合開始剤の他に、トナーの製造に用いられるオフセット防止剤その他の添加剤を使用することができる。

重合開始剤は、ビニル系単量体のラジカル重合に慣用される有機過酸可溶性の重合開始剤から選定される。例えばベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化化合物；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物などが用いられる。これらは、ビニル系単量体に対し30wt%以下が好ましく、更

には、0.1 ~ 10 wt% の範囲で添加することが好ましい。用いる重合開始剤の種類によっては、該重合開始剤を溶解させることを目的として、重合反応に対して不活性な有機溶媒を油相へ適量使用してもよい。

オフセット防止剤は、熱ロール定着器に対するトナーの離型性を向上させるものであり、従来より公知のものが使用され、例えば低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが例として挙げられる。オフセット防止剤は、通常ビニル系単量体に対して 10 wt% 以下用いることが好ましい。

また、重合体の分子量を所定の範囲に抑えるためにドデシルメルカプタンなどの連鎖移動剤を用いてもよい。

(実施例)

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例中「部」は「重量部」を示す。

ス製重合缶に移し、回転数約 500 rpm で攪拌しながら、窒素気流下 80℃ で 8 時間加熱し、重合を完了した。

この得られた重合液から遠心分離機により重合粒子を固型分として分離し、さらに水洗、濾別を繰り返した後真空乾燥して、粒度分布が 3 ~ 20 μm のトナー粒子を得た。

このトナー粒子を顕微鏡で観察したが、いずれの粒子にもカーボンブラックなどの偏りは見られず、分散状態が良好であることがわかった。

また、このトナーと鉄粉キャリア（商品名 TEFV-250/400、日本鉄粉製）9.5 部とを混合して現像剤としたが、ブローオフ法によるこの現像剤の帯電量は 20 μC/g であった。

さらに上記の現像剤を用いて、有機光導電体を感光体とする市販の複写機で実写テストを行ったところ、鮮明な画像が得られた。

実施例 2

実施例 1 において、三菱カーボンブラック MA 600 に代えて三菱カーボンブラック #40

実施例 1

スチレン	8.8 部
ローブナルアクリレート	1.2 部
ポントロン N 11	1.8 部
三菱カーボンブラック MA 600	3 部
(比表面積 155 m ² /g)	
(吸油量 125 ml/100g)	

上記の重合性組成物をマルチディスパーサー（三田村理研製）により、約 8,000 rpm の回転数で 30 分間分散させた後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 3 部を溶解させ、油相混合物とした。

一方、水相としてポリビニルアルコール（商品名 GM-14、日本合成化学製）の 1% 水溶液 180 部を用いた。

上記油相の水相への分散は、TKホモミキサー（特殊機化学工業製）を用い、回転数約 6,000 rpm で 15 分間行なった。その後、分散液を攪拌機、温度計及び窒素導入管を備えたステンレ

(比表面積 155 m²/g、吸油量 110 ml/100g) を用いる他は実施例 1 と同様にしてトナーを作製した。

その結果、おむね実施例 1 と同様の良好な結果を得た。

実施例 3

実施例 1 においてポントロン N 11 に代えてポントロン NO 2 を用いる他は実施例 1 と同様にしてトナーを作製した。

その結果、おむね実施例 1 と同様の良好な結果を得た。

比較例 1 および 2

実施例 1 において、三菱カーボンブラック MA 600 の代わりにそれぞれ三菱カーボンブラック #30 (比較例 1)

比表面積 85 m²/g
吸油量 113 ml/100g
(三菱化成工業株式会社)

および

三菱カーボンブラック MA 8 (比較例 2)

比表面積 $137 \text{ m}^2/\text{g}$ 吸油量 $58 \text{ ml}/100 \text{ g}$

(三菱化成工業㈱製)

を用いる他は同様にしてトナーを作製し、比較例1、2とした。

しかし、いずれのトナーも顕微鏡観察でトナー粒子内でのカーボンブラックの偏在がはなはだしく、分散状態は良くなかった。

また、実施例1と同様にして現像剤を作製したが、いずれも帯電量は $10 \mu\text{C}/\text{g}$ 以下と低く、実写テストでもカブリが多く、得られた画像は不鮮明であった。

比較例3

実施例1において、ボントロンN11の代りに、脂肪酸で変性されていないニグロシン染料(商品名ニグロシンベースEX、オリエント化学工業㈱製)を用いる他は全く同様にしてトナーを作製した。

その結果、顕微鏡観察により、カーボンブラックの分散不良が見られた。

(発明の効果)

以上の説明から明らかなように、本発明の正帯電性トナーの製造方法は、脂肪酸変性のニグロシン染料と、特定の物性値を有するカーボンブラックとを併用することによって、ビニル単量体中への均一分散を容易にしかつ水相への懸濁液あるいは重合中においても粒子内でのこれらの偏在がなく安定な分散状態が保持されるという効果を有する。

従って、本発明によれば、良好なトナー諸特性を有し、形状性に優れた微粒子状重合体を比較的簡単な工程で製造することができるので、本発明は工業的に極めて有用である。

出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

ほか1名

This Page Blank (uspto)